

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/025292 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: G01N 31/12, 33/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009702

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. September 2003 (01.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 410.0 2. September 2002 (02.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): LAR ANALYTIK UND UMWELTMESSTECH-
NIK GMBH [DE/DE]; Adalbertstrasse 37/38, 10179
Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARTS, Werner
[DE/DE]; Berchtesgadener Strasse 18, 10825 Berlin (DE).
MARTENS, Berndt [DE/DE]; Bachstrasse 16, 22941
Bargteheide (DE).(74) Anwälte: HEINZE, Ekkehard usw.; Meissner, Bolte &
Partner, Postfach 86 06 24, 81633 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE OXYGEN REQUIREMENT OF AN AQUEOUS SOLUTION FOR A PURIFI-
CATION PROCESS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES SAUERSTOFFBEDARFS EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG FÜR
EINEN KLÄRPROZESS

(57) Abstract: The invention relates to a method for determining the oxygen requirement, TOD or CSB, of an aqueous solution, in particular waste water, for a purification process. According to said method, a sample of the aqueous solution is decomposed by combustion, the latter being carried out without the presence of a catalyst at a temperature in excess of 1150 °C, in particular 1200 °C.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs, TOD oder CSB, einer wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser, für einen Klärprozess, wobei eine Probe der wässrigen Lösung durch Verbrennung aufgeschlossen wird, wobei die Verbrennung ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur oberhalb von 1150°C, insbesondere bei 1200°C, ausgeführt wird.



WO 2004/025292 A1

Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs
einer wässrigen Lösung für einen Klärprozess

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs einer
5 wässrigen Lösung, insbesondere für einen Klärprozess.

Es ist bekannt, wässrige Lösungen, insbesondere Abwasser oder auch Frischwas-
ser, mit dem Ziel der Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff
in einem Ofen zu verbrennen und das Verbrennungsgas geeigneten Detektoren
10 zum Nachweis von Verbindungen zuzuführen, deren Erfassung einen Rückschluss
auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff der wässrigen Lösung erlaubt. Derarti-
ge Verbrennungsvorgänge werden üblicherweise im Temperaturbereich zwischen
etwa 600 und 850°C, maximal bis zu 950°C, ausgeführt. Die hierfür eingesetzten
Öfen werden in der Regel mit 220 V Netzspannung betrieben und haben als Heiz-
15 drähte Ta-Drähte. Die Verbrennung erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Kataly-
sators und wird daher auch als thermisch-katalytischer Aufschluss bezeichnet.

Aus der DE 44 12 778 C1 ist ein Verfahren zur Analyse einer partikelhaltigen wäss-
rigen Probe, insbesondere zur organischen Kohlenstoffbestimmung bekannt, bei
20 dem die Probe in einen ersten Verbrennungsraum eingespritzt, dieser dann durch
eine zugeordnete Heizeinrichtung auf etwas 1000°C aufgeheizt und die Probe hier-
durch verdampft und verbrannt wird. Nach vollständiger Verbrennung wird die
Heizeinrichtung des ersten Verbrennungsraums abgeschaltet und dieser abgekühlt,
und die Verbrennungsgase werden beim Durchlaufen eines einem zweiten, horizon-
25 tal verlaufenden Verbrennungsraum zugeordneten Katalysators einer Wärmebe-
handlung im Bereich zwischen 800°C und 950°C unterworfen. Der Verbrennungs-
raum wird bei dieser Anordnung durch ein L-förmiges Quarzglasrohr gebildet. Des-
sen Nachverbrennungsraum ist mit einem Oxidations-Katalysator, beispielsweise
Kupferoxid gefüllt.

30

Ein weiteres Verfahren zur TOC-Bestimmung ist aus der EP 0 887 643 A1 bekannt.
Bei diesem Verfahren wird die Probe zunächst von einer Ausgangstemperatur un-

terhalb der Siedetemperatur des Wassers auf eine Verdampfungstemperatur und in einem zweiten Schritt auf eine wesentlich höhere Verbrennungstemperatur, bevorzugt im Bereich zwischen 800 und 1000 C, gebracht. Der Einsatz eines Katalysators wird in dieser Druckschrift nicht spezifiziert; dessen Notwendigkeit ergibt sich aber
5 für den Fachmann aus der Lage des gewählten Temperaturbereiches.

Aus der DE 199 23 139 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Aufschluss einer wässrigen Lösung zur Kohlenstoffgehaltsbestimmung bekannt, bei denen der Aufschluss eine katalysatorfreie Verbrennung bei einer Temperatur oberhalb von
10 1000°C, speziell oberhalb von 1200°C, einschließt.

Elne weitere wichtige Größe für die Charakterisierung der biochemischen bzw. chemischen Qualität von Wasser für Aufbereitungsprozesse – speziell von Abwasser für Klärprozesse – ist der hierfür anzusetzende Sauerstoffbedarf. Dieser wird in der
15 Praxis durch mehrere Größen charakterisiert, von denen der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_n) am längsten in der Praxis benutzt wird. Ebenso wie der sogenannte chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der erst wesentlich später Eingang in die Abwasseranalytik fand, wird dieser Parameter mittels eines komplizierten, mehrstufigen biochemischen bzw. chemischen Aufschlussverfahrens bestimmt. Eine
20 Kurzzeitbestimmung ist ausgesprochen schwierig, die Messergebnisse sind schlecht reproduzierbar und die Mikroorganismen sind anfällig für toxische Matrixbestandteile, PH-Wert-Verschiebungen und die Anhäufung hemmender Stoffwechselprodukte. Dem gegenüber liefern die standardisierten Verfahren zur CSB-Bestimmung ausgezeichnet reproduzierbare Ergebnisse, sie sind aber schlecht automatisierbar und stellen hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz.
25

Ein unter diesem Blickwinkel vorteilhafter Parameter zur Quantifizierung der organischen Abwasserbelastung ist der totale Sauerstoffbedarf (TOD), dessen Bestimmung eine thermische Oxidation durch Verbrennung der Probe in einem Hochtemperaturreaktor einschließt. Hierbei werden neben den organischen Probeninhaltsstoffen zum Teil auch andere organische Verbindungen erfasst. In zahlreichen
30 Untersuchungen wurde eine gute Korrelation zwischen CSB und TOD festgestellt, so dass in jüngerer Zeit verstärkt über einen Ersatz der Größe CSB durch die Größe

dass in jüngerer Zeit verstärkt über einen Ersatz der Größe CSB durch die Größe TOD als Qualitätsparameter von Wasser/Abwasser nachgedacht wird.

5 In W.-J. Becker "Zur Bestimmung des totalen Sauerstoff-Bedarfs (TOD)", Z. f. Wasser- und Abwasser-Forschung, 12, 5/1979, 196 wird die TOD-Bestimmung genauer beschrieben, und es wird ein Überblick über die Hauptparameter der wichtigsten kommerziell verfügbaren CSB- und TOD-Abwasseranalysegeräte gegeben. Diesem Überblick ist zu entnehmen, dass die Oxidationstemperatur zumeist bei 900°C, z.T. auch bei 850°C, liegen. Der Autor der Veröffentlichung hat Messungen bei 1100°C
10 In einem horizontalen Rohrofen vorgenommen.

In der JP-B-977-26111 wird eine kombinierte TOC- und TOD-Messung beschrieben, bei der die Probe in einer Verbrennungskammer bei 500°C aufgeschlossen wird.

15 Bei den bekannten katalytischen thermischen Aufschlussverfahren haben sich in der praktischen Handhabung, d.h. im Routinebetrieb von Wasseraufbereitungsanlagen, Klärwerken etc., betriebsorganisatorische Probleme bei der Handhabung der eingesetzten Katalysatoren ergeben, die durch bestimmte Probenbestandteile, speziell Metallionen bzw. -komplexe, geschädigt werden können und daher periodisch
20 zu erneuern sind. Versäumnisse hierbei können unter Umständen zu Fehlmessungen und in deren Ergebnis zu einer Fehlsteuerung der aufgrund der Messergebnisse gesteuerten Prozesse führen.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfacht zu handhabendes Verfahren der gattungsgemäßen Art anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

30 Die Erfindung schließt demnach den wesentlichen Gedanken ein, in Abkehr von der thermisch-katalytischen Art des Aufschlusses einen rein thermischen Aufschluss ohne Anwendung eines Katalysators vorzunehmen. Sie schließt weiter den Gedan-

ken ein, hierzu die Verbrennungstemperatur zu erhöhen, und zwar auf Werte oberhalb von 1150°C, speziell auf einen Wert bei 1200°C.

- Der Fortfall des bei bekannten Verfahren benötigten Katalysators bringt neben
- 5 Kostenvorteilen – die je nach Art des Katalysators von unterschiedlicher Tragweite sind – vor allem den gewünschten betriebsorganisatorischen Vorteil, der sich aus dem Fortfall der Bevorratung mit entsprechendem Katalysatormaterial und der Planung und Ausführung einer periodischen Erneuerung des Materials ableitet, und im Zusammenhang mit der grundsätzlichen Ausschaltung einer diesbezüglich nicht
- 10 sachgemäßen Handhabung der Anlage auch einen Zuverlässigkeitsgewinn. Diese Vorteile wiegen den durch die höhere Verbrennungstemperatur bedingten Nachteil eines geringfügig erhöhten Energieverbrauches bei Betrieb der Anlage bei weitem auf.
- 15 Von besonderem Vorteil ist eine Verfahrensdurchführung in einem langgestreckten und im wesentlichen vertikal angeordneten Reaktionsraum. Hierbei gelingt es in besonders vorteilhafter Weise, in der Probe enthaltene Salze am unteren Ende des Reaktionsraumes auszutragen und eine "Versalzung" des Reaktionsraumes zu verhindern. Dies spart in erheblichem Umfange Wartungsaufwand und natürlich ent-
- 20 sprechende Kosten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs, TOD oder CSB, einer
wässrigen Lösung, insbesondere von Abwasser, insbesondere für einen Klär-
prozess, wobei eine Probe der wässrigen Lösung durch Verbrennung aufge-
geschlossen wird,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Verbrennung ohne Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur
oberhalb von 1150°C, insbesondere bei 1200°C, ausgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
die Verfahrensdurchführung in einem langgestreckten und im wesentlichen
vertikal ausgerichteten Reaktionsraum, dem die wässrige Lösung in einem
oberen Bereich zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Verbrennung in einem im wesentlichen vertikal angeordneten Reaktions-
raum ausgeführt wird und in der Probe enthaltene Salze am unteren Ende
desselben ausgetragen werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N31/12 G01N33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 439 469 A (BAYER AG) 16 June 1976 (1976-06-16) page 1, line 84 -page 2, line 26 page 2, line 110-112 claim 1	1
Y	page 2, right-hand column -page 4, left-hand column	2,3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 212 (P-224), 20 September 1983 (1983-09-20) & JP 58 106459 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 24 June 1983 (1983-06-24) abstract	2,3
Y	US 3 560 156 A (CLIFFORD DENNIS A ET AL) 2 February 1971 (1971-02-02) column 6, line 8-15	2,3

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

21/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michalitsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09702

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1439469	A	16-06-1976	DE	2261456 A1	11-07-1974
			BE	808626 A1	14-06-1974
			CH	573598 A5	15-03-1976
			FR	2214380 A5	09-08-1974
			IT	1013563 B	30-03-1977
			JP	49091298 A	31-08-1974
			NL	7317039 A	18-06-1974
		SE	400836 B	10-04-1978	
<hr/>					
JP 58106459	A	24-06-1983	NONE		
<hr/>					
US 3560156	A	02-02-1971	BE	680435 A	03-11-1966
			DE	1598351 A1	21-05-1970
			FR	1480435 A	12-05-1967
			GB	1122121 A	31-07-1968
			NL	6605970 A , B	04-11-1966
<hr/>					

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09702

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N31/12 G01N33/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 439 469 A (BAYER AG) 16. Juni 1976 (1976-06-16) Seite 1, Zeile 84 -Seite 2, Zeile 26 Seite 2, Zeile 110-112 Anspruch 1	1
Y	Seite 2, rechte Spalte -Seite 4, linke Spalte	2,3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 212 (P-224), 20. September 1983 (1983-09-20) & JP 58 106459 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 24. Juni 1983 (1983-06-24) Zusammenfassung	2,3
Y	US 3 560 156 A (CLIFFORD DENNIS A ET AL) 2. Februar 1971 (1971-02-02) Spalte 6, Zeile 8-15	2,3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Michalitsch, R

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1439469	A	16-06-1976	DE 2261456 A1 11-07-1974
			BE 808626 A1 14-06-1974
			CH 573598 A5 15-03-1976
			FR 2214380 A5 09-08-1974
			IT 1013563 B 30-03-1977
			JP 49091298 A 31-08-1974
			NL 7317039 A 18-06-1974
			SE 400836 B 10-04-1978
JP 58106459	A	24-06-1983	KEINE
US 3560156	A	02-02-1971	BE 680435 A 03-11-1966
			DE 1598351 A1 21-05-1970
			FR 1480435 A 12-05-1967
			GB 1122121 A 31-07-1968
			NL 6605970 A ,B 04-11-1966